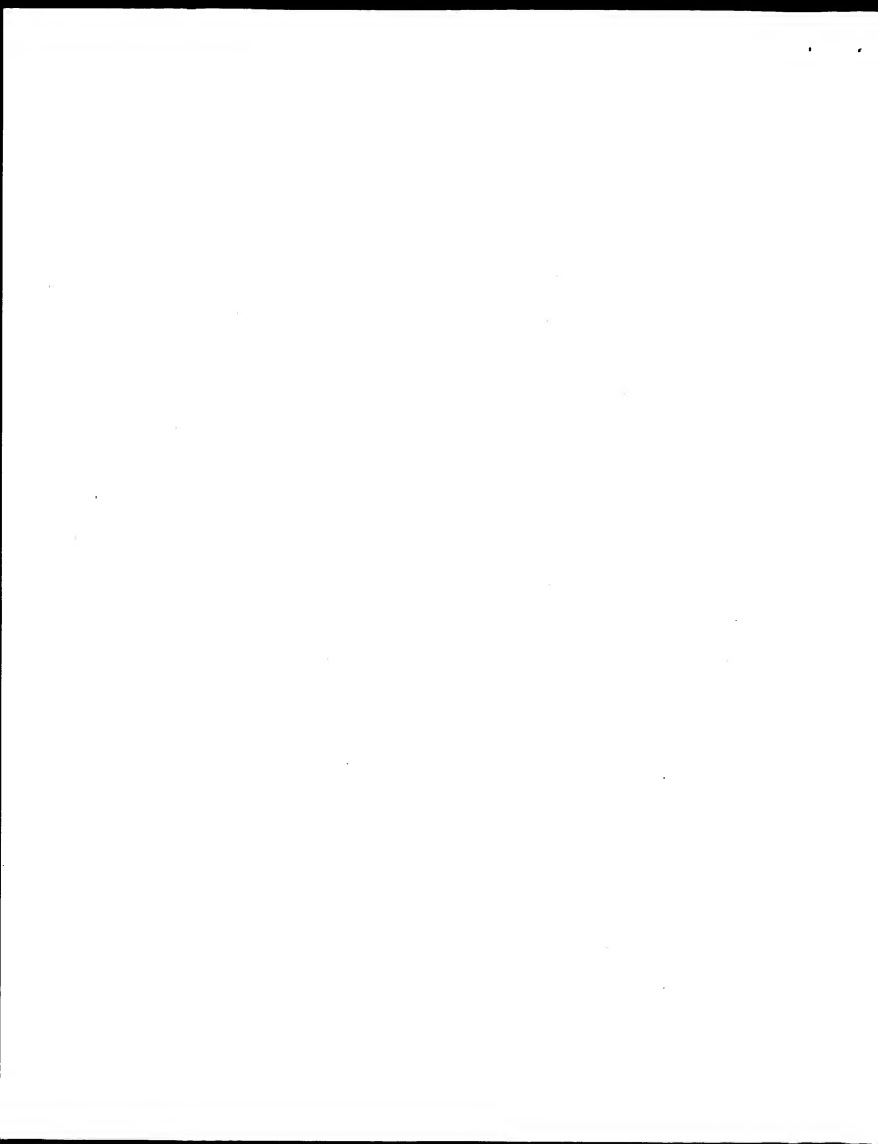


L1 ANSWER 1 OF 1 CAPLUS COPYRIGHT 2001 ACS  
 AN 1982:618191 CAPLUS  
 DN 97:218191  
 TI Binders for powder coatings containing carboxylated urethane prepolymers and blocked isocyanate groups  
 IN Farronato, Silvestro; Gazzea, Sergio  
 PA Hoechst A.-G., Fed. Rep. Ger.  
 SO Eur. Pat. Appl., 22 pp.  
 CODEN: EPXXDW  
 DT Patent  
 LA German  
 IC C08G018-80; C09D003-72; B05D007-14; C08G018-58  
 CC 42-10 (Coatings, Inks, and Related Products)  
 FAN.CNT 3

|      | PATENT NO.   | KIND | DATE       | APPLICATION NO. | DATE         |
|------|--|------|------------|-----------------|--------------|
| PI   | EP 56167   | A1   | 19820721   | EP 1981-110861  | 19811231 <-- |
|      | EP 56167   | B1   | 19860226   |                 |              |
|      | R: AT, BE, CH, DE, FR, GB, IT, LI, NL  |      |            |                 |              |
|      | ES 508489  | A1   | 19830701   | ES 1981-508489  | 19811231     |
|      | AT 18243   | E    | 19860315   | AT 1981-110861  | 19811231     |
|      | AU 8279220   | A1   | 19820715   | AU 1982-79220   | 19820106     |
|      | NO 8200033   | A    | 19820709   | NO 1982-33      | 19820107     |
|      | NO 163624  | B    | 19900319   |                 |              |
|      | NO 163624  | C    | 19900627   |                 |              |
|      | DK 8200033   | A    | 19820709   | DK 1982-33      | 19820107     |
|      | ZA 8200077   | A    | 19821229   | ZA 1982-77      | 19820107     |
|      | CA 1200345   | A1   | 19860204   | CA 1982-393700  | 19820107     |
| PRAI | IT 1981-19042  |      | 19810108   |                 |              |
|      | EP 1981-110861   |      | 19811231   |                 |              |
| AB   | The title coatings, which can be applied by conventional methods, also contain alcs. or their precursors. Thus, a mixt. of carboxylated satd. polyester (Alftalat VAN 9949/1, acid no. 80) 276, bisphenol A-epichlorohydrin copolymer [25068-38-6] (Beckopox VEP2354, epoxy equiv. .apprx.800) 264, carboxylated caprolactam-blocked urethane prepolymer (acid no. .apprx.30, NCO content 13.9%, m.p. 85-90.degree.) 60, polyacrylate flow modifier (Additol XL 490) 10, BaSO4 86, TiO2 300, and benzoin 4 parts was ground to particle size <100 .mu., electrostatically sprayed on degreased steel, and baked 30 min at 180.degree. to give a 60-.mu. coating with gloss >90%, Erichsen indentation 8 mm, direct and reverse impact strength 160 in.-lb, and pencil hardness 2-3H. |      |            |                 |              |
| ST   | powder coating polyurethane; epoxy resin powder coating; caprolactam blocked isocyanate coating; isocyanate blocked powder coating   |      |            |                 |              |
| IT   | Coating materials<br>(powder, contg. blocked urethane prepolymers, carboxylated polyesters and epoxy resins)   |      |            |                 |              |
| IT   | 2451-62-9  |      | 25068-38-6 |                 |              |
|      | RL: USES (Uses)  |      |            |                 |              |
|      | (powder coatings, contg. carboxylated polyesters and blocked urethane prepolymers)   |      |            |                 |              |
| IT   | 83764-46-9   |      | 83764-47-0 |                 |              |
|      | RL: USES (Uses)  |      |            |                 |              |
|      | (powder coatings, contg. epoxy resins and carboxylated polyesters)   |      |            |                 |              |





Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

Veröffentlichungsnummer:

**0 056 167**  
**A1**

12

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

Anmeldenummer: 81110861.2

Int. Cl.<sup>3</sup>: **C 08 G 18/80**, C 09 D 3/72,  
B 05 D 7/14, C 08 G 18/58

Anmeldetag: 31.12.81

Priorität: 08.01.81 IT 1904281

Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT,  
Postfach 80 03 20, D-6230 Frankfurt/Main 80 (DE)

Veröffentlichungstag der Anmeldung: 21.07.82  
Patentblatt 82/29

Benannte Vertragsstaaten: AT BE CH DE FR GB IT LI NL  
SE

Erfinder: Farronato, Silvestro, via Sturzo 39, Romano  
d'Ezzelino (Vicenza) (IT)  
Erfinder: Gazzee, Sergio, via Monte Cauriol 15, Bassano  
del Grappa (Vicenza) (IT)

Feste polymere Bindemittel für wärmehärtende Pulverlacke auf der Basis von carboxylgruppenhaltigen Polyurethanpräpolymeren mit verkappten Isocyanatgruppen, diese Bindemittel enthaltende Pulverlacke und lackierte Metallgegenstände.

Die Erfindung betrifft feste polymere Bindemittel für wärmehärtende Pulverlacke, die durch Kombination von carboxylgruppenhaltigen Polyurethan-Präpolymeren mit verkappten Isocyanatgruppen mit wenigstens einer homofunktionellen und/oder heterofunktionellen Verbindung, die entweder Hydroxylgruppen enthält oder diese durch Reaktion bilden kann, erhalten werden. Die Erfindung betrifft ferner Pulverlackmittel, die solche Bindemittel enthalten, und damit lackierte Metallgegenstände.

EP 0 056 167 A1

Feste polymere Bindemittel für wärmehärtende Pulverlacke auf der Basis von carboxylgruppenhaltigen Polyurethanpräpolymeren mit verkappten Isocyanatgruppen, diese Bindemittel enthaltende Pulverlacke und lackierte Metallgegenstände

---

- Die Erfindung betrifft vor allem feste polymere Bindemittel, die zur Herstellung von wärmehärtenden Pulverlacken geeignet sind, erhalten durch Umsetzung von carboxylgruppenhaltigen Polyurethan-Präpolymeren mit verkappten Isocyanatgruppen mit wenigstens einer anderen Verbindung, die eine oder mehrere der folgenden funktionellen Gruppen enthält: Hydroxyl, Epoxyd, Carboxyl, Anhydrid, d.h. eine homofunktionelle oder heterofunktionelle Verbindung.
- 10 Im folgenden bezieht sich "homofunktionell" auf eine mit verkappten Polyisocyanaten reaktionsfähige Verbindung, die einen einzigen Typ funktioneller Gruppen aufweist, nämlich Hydroxyl oder Epoxid. "Heterofunktionell" bezieht sich dagegen auf eine mit verkappten Polyisocyanaten reaktionsfähige Verbindung mit verschiedenen funktionellen Gruppen, die nebeneinander in dem Molekül vorhanden sind, wovon wenigstens eine Epoxyd und/oder Hydroxyl ist neben z.B. Carboxyl und/oder Anhydrid. Geeignet sind z.B. Verbindungen mit Epoxyd und Hydroxyl, Carboxyl und Hydroxyl, Hydroxyl einerseits und Carboxyl und/oder Anhydrid usw.. Die vorliegende Erfindung betrifft ferner wärmehärtende Pulverlacke, deren Bindemittel aus einem oder mehreren festen polymeren erfindungsgemäßen Bindemitteln besteht.
- 25 Pulverlacke wurden bekanntlich um die sechziger Jahre in den Vereinigten Staaten von Amerika entwickelt und hauptsächlich zur inneren Beschichtung von Röhren mit einer Lackschichtdicke bis zu 300 µm verwendet. Der entscheidende Anstoß zu ihrer Entwicklung und Verwendung kam jedoch aus Europa, wo im Jahre 1966 in der Bundesrepublik Deutschland die erste Anlage zur elektrostatischen Aufbringung von Pulverlacken in Betrieb gesetzt wurde.

- Ökonomische und ökologische Faktoren, wie Energie- und Personalsparnis, Verminderung der Verluste und der Umweltverunreinigung spornten die Forscher dazu an, immer neue Anwendungsgebiete für diese Lacke zu finden, ihre
- 5 Eigenschaften zu verbessern und ihre Nachteile zu vermindern. Zur Zeit werden Pulverlacke zur inneren Beschichtung von Rohrleitungen zur Beförderung von Erdölprodukten und anderen flüssigen oder gasförmigen Produkten, die gewöhnlich unter dem englischen Ausdruck
- 10 "pipelines" bekannt sind, zur Lackierung des Karosseriekörpers von Autos nach dem "Revers"-Verfahren, als Lacküberzug für Metallverschlüsse, Metallmöbel, Fahrräder, Nähmaschinen und andere Metallgegenstände verwendet. Pulverlacke sind zur Herstellung von isolierten elek-
- 15 trischen Drähten und zur Lackierung von elektrischen Haushaltsgeräten vorgeschlagen worden. Sie haben jedoch auf diesem Gebiet noch keine befriedigenden Resultate gebracht.
- 20 Die Vorteile, die die Pulverlacke bieten, sind verschiedener Natur: ökonomische, sicherheitsgewährende, umweltschützende und technische. Im einzelnen kann folgendes angeführt werden:
- 25 Bei der Handaufbringung bedarf es keines Fachpersonals und dieselbe kann auch automatisiert werden. Der Energieaufwand ist bei der Pulverlackierung geringer als bei flüssiger Lackierung, da die Pulverlacke weder organische Lösemittel noch Wasser enthalten, die beim Einbrennen verdampft werden müssen. Dank der Abwesenheit von
- 30 entflammbaren Lösungsmitteln sind die Versicherungskosten für Anlagen, in denen Pulverlacke verwendet werden, bedeutend niedriger als für solche, wo man gelöste Lacke benützt. Auch die Verunreinigung der Umwelt ist
- 35 praktisch null, da nur sehr geringe Mengen von Pulver in die Atmosphäre gelangen können, wenn ein adäquates System zur Abscheidung und Rückgewinnung des Pulvermaterials vorhanden ist. Die Arbeitsbedingungen sind gesünder, da weder Lösungsmitteldämpfe noch übler Geruch

auftreten.

Darüberhinaus entfallen die Antrocknungszeiten der Lack-  
schichten. Der lackierte Gegenstand wird direkt zum Ein-  
5 brennofen befördert, was eine Verkürzung des Lackierungs-  
vorgangs zur Folge hat. Weil kein Lösungsmittel verdampft  
werden muß und infolgedessen keine Mängel durch Verdamp-  
fung des Lösungsmittels entstehen, ist es möglich, mit nur  
einer Beschichtung auch bei beträchtlicher Dicke einen  
10 gleichmäßigen Anstrichfilm zu erhalten. Man erzielt  
darüberhinaus eine bessere Beschichtung von Unregelmäßig-  
keiten auf der Oberfläche, sowie der Ecken und Kanten.  
Ferner ist die Porosität des Pulverlackfilms viel ge-  
ringer, was zu einer Verbesserung der chemischen und  
15 mechanischen Beständigkeit führt.

Andere dem Pulverlack eigene Eigenschaften sind durch die  
Tatsache gegeben, daß das Produkt zum Gebrauch fertig  
ist, ohne daß der Verbraucher die Viskosität kontrollie-  
20 ren oder korrigieren muß und auch dadurch, daß etwaige  
Mängel in der Lackierung leicht vor dem Einbrennen im  
Ofen behoben werden können.

Pulverlacke haben gegenüber den herkömmlichen wärme här-  
tenden Lacken auf Lösungsmittelbasis nur wenige Nachteil-  
25 e. Diese sind: der Übergang auf eine andere Farbe ist in  
Anlagen mit nur einer Kabine sehr viel arbeitsaufwendig-  
er; man kann keine Farbe durch Mischen von zwei oder  
mehr Lacken herstellen, man kann keine kastenartigen Teil-  
30 le lackieren.

Aus der DD-PS 55 820 sind wärme härten de Pulverlacke zur  
Aufbringung nach dem Staublei ß verfahren (Wirbelsinter-  
verfahren), durch elektrostatisches Spritzen oder Besprü-  
35 hen und nachfolgende Härtung des Lackfilms durch Erhitzen  
bekannt. Die Lacke werden nach diesem deutschen Patent  
durch pulverförmige Mischungen aus hydroxylgruppenhaltigen

Polyestern und mit Phenol verkappten Polyisocyanaten hergestellt. Die Anwendung von Phenol zur Verkapppung der Isocyanatgruppen bringt bekanntlich schwere Nachteile für das Arbeitsmilieu mit sich. Ferner ist die Reaktivität dieser Produkte nicht immer hinreichend, nicht einmal in Gegenwart von Katalysatoren, so daß es zur Bildung von Blasen im Lackfilm und zu anderen Verlaufsstörungen kommen kann, die die Bildung einer guten Lackoberfläche beeinträchtigen.

10

Aus der DE-OS 20 47 718 sind urethangruppen- und carbon-säureestergruppenhaltige Lackbindemittel, vor allem für Pulverlacke bekannt, die außer mit Isocyanaten reaktionsfähigen aktiven Wasserstoffatomen auch mit  $\epsilon$ -Caprolactam verkappte Isocyanatgruppen enthalten und die durch Erhitzen auf Temperaturen oberhalb etwa 140°C, vorzugsweise 170°C bis 210°C vernetzen können. Die nach dieser DE-OS erhaltenen Bindemittel unterscheiden sich unabhängig vom Auftragsverfahren von den vorher bekannten durch einen besseren Verlauf. Im Fall der Pulverlacke schreibt man den oben erwähnten Bindemitteln gegenüber den mit Phenol verkappten Isocyanaten (siehe DD-PS 55 820) den weiteren Vorteil zu, daß sie keine Phenole abspalten und somit nicht zu einer Umweltbelastung, nicht zuletzt auch am Arbeitsplatz führen.

25

Trotzdem benötigen auch die aus der DE-OS bekannten Bindemittel, da sie durch Umsetzung von ausschließlich freie Hydroxylgruppen enthaltenden Polymeren mit verkappten Polyisocyanaten gewonnen werden, eine beachtliche Menge von verkappten Polyisocyanaten und setzen damit eine beachtliche Menge von  $\epsilon$ -Caprolactam oder anderen Verkapppungsmitteln während des Einbrennvorganges frei. Außerdem ist die chemische Beständigkeit unbefriedigend. Das ist auf die geringe Vernetzungsdichte des gehärteten Lackfilms zurückzuführen, da die Vernetzung beim Einbrennvorgang nur zwischen Isocyanat- und Hydroxylgruppen

30

35

erfolgt und man somit eine nicht ausreichend dichte Ver-  
netzung erzielt, was zu einer begrenzten chemischen  
Beständigkeit führt.

- 5 Aus der DE-OS 2 708 611 ist ein Verfahren zur Herstellung  
von Polyurethan-Präpolymeren bekannt, die Carboxylgruppen  
und verkappte Isocyanatgruppen enthalten. In dieser An-  
meldung wird auch die Verwendung dieser Präpolymeren zur  
Herstellung von polymeren Bindemitteln für wärmehärtende  
10 Lacke, die entweder in wäßrigen Lösungen, wäßrigen Disper-  
sionen, in nicht-wäßrigen Lösungen oder ohne Lösungsmittel  
(natürlich nur im Falle, daß das Bindemittel selbst  
flüssig ist) oder letzten Endes in Pulverform angewendet  
werden können, beschrieben. Allerdings geben die dieser  
15 DE-OS gemäß hergestellten Bindemittel in Wirklichkeit  
keine Pulverlacke mit befriedigender Qualität, da, weil  
sie vor allem als wasserlösliche Produkte vorgesehen sind,  
die Carboxylgruppen der Polyurethan-Präpolymeren den  
Epoxygruppen gegenüber überwiegen und deshalb die nach dem  
20 Einbrennen frei bleibenden Carboxylgruppen leicht durch  
Chemikalien anfällig sind.

- Es ist deshalb Aufgabe der vorliegenden Erfindung, feste  
polymere Bindemittel für Pulverlacke zu schaffen, die  
25 nicht die genannten Nachteile der bekannten Bindemittel  
aufweisen und die es erlauben, wärmehärtende Pulverlacke  
herzustellen, die leicht mit den herkömmlichen Techni-  
ken, z.B. nach dem Staubleißverfahren oder mittels Ver-  
spritzen in einem elektrischen Feld (elektrostatisches  
30 Pulversprühverfahren = EPS-Verfahren) aufgetragen werden  
können und fehlerfreie, glatte, glänzende Überzüge mit  
ausgezeichneter Haftung, besten mechanischen Eigenschaften,  
beachtlicher chemischer Beständigkeit und Wetterbeständig-  
keit ergeben.



Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Anmeldung ist es, wärmehärtende Pulverlacke zu schaffen, die außer daß sie zur Lackierung von Metallgegenständen allgemein verwendet werden können, vor allem zur Lackierung von elektrischen Haushaltsgeräten, Metalldrähten, insbesondere von elektrischen Leitungsdrähten geeignet sind.

Diese und andere Aufgaben der vorliegenden Erfindung werden aus der Beschreibung und den folgenden Beispielen klar ersichtlich.

Die erfindungsgemäßen festen polymeren Bindemittel werden erhalten durch Kombination von A) einem carboxylgruppenhaltigen Polyurethan-Präpolymeren, das aus Polyisocyanaten, Hydroxycarbonsäuren und Verkappungsmitteln aufgebaut ist, 1 - 40, vorzugsweise 7 - 20 Gew.-% verkappte Isocyanatgruppen enthält und eine Säurezahl (SZ) von 1 - 200, vorzugsweise von 5 - 80 hat, mit B) wenigstens einer homo- und/oder heterofunktionellen Verbindung, die entweder Hydroxylgruppen enthält oder diese durch Reaktion, z.B. von Carboxyl- mit Epoxydgruppen bilden kann, wobei die Verbindung B) in einer solchen Menge zugegen ist, daß sich unter Einbrennbedingungen vernetzte Produkte bilden. Mit anderen Worten ist die Umsetzung der 3 Komponenten zum Präpolymeren so durchgeführt worden, daß die nicht verkappten Isocyanatgruppen im wesentlichen, z.B. bis auf einen Restgehalt von nicht mehr als 0,5 Gew.-% freies NCO, durch Hydroxylgruppen kompensiert werden. Die verkappten Isocyanatgruppen werden dann unter Einbrennbedingungen mit verbliebenen freien oder unter den Einbrennbedingungen aus z.B. Carboxyl- und Epoxydgruppen gebildeten Hydroxylgruppen umgesetzt.

Insbesondere können diese Bindemittel durch folgende Kombinationen erhalten werden:

Präpolymeres + epoxygruppenhaltige Verbindungen

Präpolymeres + epoxygruppenhaltige Verbindungen + hydroxylgruppenhaltige Verbindungen

Präpolymere + epoxygruppenhaltige Verbindungen + carboxylgruppenhaltige Verbindungen

Präpolymere + epoxygruppenhaltige Verbindungen + hydroxylgruppenhaltige Verbindungen + carboxylgruppenhaltige

5 Verbindungen

Präpolymere + epoxygruppenhaltige Verbindungen + hydroxylgruppenhaltige Verbindungen + anhydridgruppenhaltige Verbindungen

10 Präpolymere + hydroxylgruppenhaltige Verbindungen + carboxylgruppenhaltige Verbindungen + anhydridgruppenhaltige Verbindungen

Präpolymere + hydroxylgruppenhaltige Verbindungen + anhydridgruppenhaltige Verbindungen

15 Präpolymere + epoxy- und hydroxylgruppenhaltige Verbindungen

Präpolymere + epoxygruppenhaltige Verbindungen + anhydrid- und carboxylgruppenhaltige Verbindungen

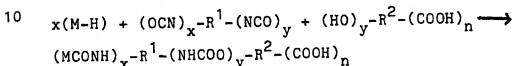
20 Präpolymere + hydroxyl- und carboxylgruppenhaltige Verbindungen und im allgemeinen Präpolymere + homofunktionelle Verbindung + heterofunktionelle Verbindung

Bevorzugt werden die Präpolymere mit homo- und/oder heterofunktionellen Verbindungen umgesetzt, die Gruppen enthalten, die ohne Bildung von flüchtigen Verbindungen mit Carboxylgruppen reagieren können.

Der Ausdruck "Präpolymere" steht in dieser Beschreibung für ein carboxylgruppenhaltiges Polyurethan-Präpolymere mit verkappten Isocyanatgruppen. Die Zusammensetzung dieses Präpolymers wird im folgenden näher erläutert werden.

30

Die Präpolymeren, die zur Herstellung der erfindungsgemä-  
ßen festen polymeren Bindemittel geeignet sind, werden z.B.  
nach dem in der DE-OS 2 708 611 beschriebenen Verfahren  
erhalten, indem man ein Isocyanat, das in seinem Molekül  
5 mindestens zwei freie Isocyanatgruppen aufweist, mit  
einer Hydroxycarbonsäure und einem Verkäpfungsmittel, d.i.  
einer weiteren, aktiven Wasserstoff enthaltenden und zur  
Umsetzung mit einer Isocyanatgruppe befähigten Verbindung  
umsetzt nach dem Schema



wobei M-H eine Verbindung ist, die ein aktives, zur  
15 Reaktion mit einem Isocyanat befähigtes Wasserstoffatom  
enthält, R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gleiche oder verschiedene aliphati-  
sche, cycloaliphatische oder aromatische Reste sind und x,  
y und n gleiche oder verschiedene ganze Zahlen von 1 bis  
15, vorzugsweise 1 bis 10 sind, deren Summe höchstens 30,  
20 vorzugsweise höchstens 15 beträgt. Diese Umsetzung soll  
in der Weise erfolgen, daß sich aus dem Polyisocyanat  
und der Hydroxycarbonsäure praktisch hydroxylgruppenfreie,  
wenigstens oligomere Produkte bilden.

25 Als Ausgangsprodukte für die Polyurethan-Präpolymeren kann  
man übliche Polyisocyanate verwenden, wie 2,4- oder 2,6-  
Toluylendiisocyanat, Xylylendiisocyanat, Diphenylmethan-  
4,4'-diisocyanat, Triphenylmethyl-4,4',4"-triisocyanat,  
Triphenylmethantriisocyanat Polyphenyl-polymethyl-isocyanat,  
30 Isophorondiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, 2,2,4(2,4,4)-  
Trimethylhexamethylendiisocyanat, Methylcyclohexyldiisocya-  
nat, Dicyclohexylmethyldiisocyanat, Diäthylfumarhexyliso-  
cyanat, Bis-(3-Methyl-4-isocyanatocyclohexyl-)methan,  
2,2-Bis-(4-isocyanatocyclohexyl-)propan, den Methylester des  
35 Lysindiisocyanats, das Biuret des Hexamethylendiisocyanats,  
Diisocyanate dimerer Säuren, 1-Methyl-benzol-2,4,5-triiso-  
cyanat, Biphenyl-2,4,4'-triisocyanat, das Triisocyanat aus 3  
Mol Hexamethylendiisocyanat und 1 Mol Wasser mit 16 % NCO-  
Gehalt und weitere wenigstens zwei NCO-Gruppen pro Molekül  
enthaltende Verbindungen.

Als Hydroxycarbonsäuren verwendet man Verbindungen, die mindestens eine -OH und eine -COOH-Gruppe pro Molekül enthalten, wie Glykolsäure, Salizylsäure, Weinsäure, p-Hydroxybenzoesäure, Dimethylolpropionsäure, Äpfelsäure, Rizinolsäure, Phenylglykolsäure, 4,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-Pentansäure und andere.

Als Verkappungsmittel M-H kann man z.B. Verbindungen verwenden, die ein aktives Wasserstoffatom enthalten, wie Phenol, 2,4-Diisobutylphenol, Brenzcatechin, Kresol, Isooctylphenol, p-tert.-Butylphenol, Phenylphenol oder Verbindungen mit einer >NOH-Gruppe wie Methyläthylketoxim, Benzophenonoxim, Azetonoxim, das Oxim des Brenztraubenaldehyds oder cyclische Verbindungen mit einer -CO-NH-Gruppe wie  $\alpha$ -Pyrrolidon, Piperidon-2,  $\epsilon$ -Caprolactam, Äthylmalonat, Acetessigsäureäthylester, 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon, Diphenylamin, Acylmercaptane, aliphatische Mercaptane, 4-Hydroxydibenzyl, 6-Hydroxytetrahydronaphtalin, einwertige Alkohole mit 1 bis 6 C-Atomen wie Methanol, Äthanol, n- und iso-Propanol, die verschiedenen Butanole, Pentanole und Hexanole, tertiäre Monoalkoholamine wie Dimethyläthanolamin, Diäthyläthanolamin, Dimethylisopropanolamin, 3-Dimethylaminopropanol, 1-Diäthylaminobutanol-2, Diisopropyläthanolamin, Äthyläthylaminobutanol-2, Diisopropyläthanolamin, Äthyläthylaminobutanol-2, Diisopropyläthanolamin, N,N-Diäthyl-metaminophenol, N,N-Dimethyl-metaminophenol, 1,3-Bis-(dimethylamino)-2-propanol, 4,4-Bis-(dimethylamino)benzhydrol, Aziridinäthanol, N- $\beta$ -Hydroxyäthylmorpholin, N- $\beta$ -Hydroxyäthylpyrrolidin, 3-Hydroxy-N-methylpiperidin, 4-Hydroxy-N-methylpiperidin, N-Hydroxypiperidin und andere mehr.

Die gleichzeitige Anwesenheit zweier verschieden-funktionaler Gruppen im Molekül der Präpolymeren, d.h. der Carboxylgruppen und der verkappten Isocyanatgruppen, verleiht diesen Präpolymeren eine vorzügliche Anpassungsfähigkeit an die jeweiligen technischen Gegebenheiten, da beide funktionelle Gruppen an der Vernetzungsreaktion beteiligt sind und zu Polymeren mit stark ausgeprägter dreidimensionaler Struktur mit größerer Vernetzungsdichte führen.

Erfindungsgemäß können die zur Herstellung von Pulverlacken geeigneten polymeren Bindemittel auf der Basis der Präpolymeren hergestellt werden, indem man als Partner der Vernetzungsreaktion z.B. folgende Verbindungen verwendet:

- A) Gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder cycloaliphatische, aromatische oder heterocyclische Epoxyverbindungen. Bevorzugte Epoxyverbindungen sind:
  - 10 1) Poly-(Epoxyalkyl)-Äther aliphatischer oder cycloaliphatischer Polyhydroxyverbindungen, wie des Trimethyloläthans, Trimethylolpropans, Tris(hydroxyäthyl)-isocyanurats, Glycerins, Pentaerythrits.
  - 2) Umsetzungsprodukte von Epihalogenhydrinen, wie Epichlorhydrin mit monomeren mehrwertigen Phenolen wie  
15 2,2-Bis(4-Hydroxyphenyl)-propan, 1,1-Bis(4-Hydroxyphenyl)-äthan, Bis(4-Hydroxyphenyl)-methan, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon, Hydrochinon, Resorcin, Dihydroxydiphenyl, Dihydroxynaphthalin, ferner das Trisglycidylisocyanurat.  
20 3) Glycidyläther von mehrwertigen phenolischen Verbindungen wie Novolaken und Resolen, gewonnen aus der Kondensation des Phenols und/oder der Kresole mit Formaldehyd.
  - 25 4) Polyglycidylester von Polycarbonsäuren wie Diglycidylester der Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Tetrahydrophthalsäure, Hexahydrophthalsäure oder aus Polyestern abgeleitete Polyglycidylester oder auch Verbindungen mit freien Carbonsäuregruppen.  
30 5) Feste Acrylharze mit Glycidylgruppen.
  - B) Verbindungen mit mehr als einer freien Hydroxylgruppe, wie gesättigte oder ungesättigte Polyester, Polyäther, hydroxylierte Alkyd- und Acrylharze, Pentaerythrit,  
35 Trimethyloläthan bzw. -propan, Glycerin, Lactone, Polylactone.
  - C) Carboxylverbindungen mit mehr als einer freien Carboxylgruppe, wie gesättigte oder ungesättigte Polyester, Alkydharze, Acrylharze und Anhydride.

Die erfindungsgemäßen festen polymeren Bindemittel sind besser als die bekannten binären Bindemittel, sowohl vom chemischen als vom mechanischen Standpunkt aus gesehen, gerade wegen der kettenbildenden Reaktion zwischen den  
5 zwei oder mehreren Komponenten, aus denen das erfindungsgemäße feste polymere Bindemittel gebildet wird.

Die mit den erfindungsgemäßen festen Bindemitteln erhaltenen Lacke können außer Farbstoffen oder Pigmenten auch  
10 einen oder mehrere der üblichen zur Herstellung von Pulverlacken verwendeten Zusätze enthalten, wie Füllstoffe, Verlaufmittel, Oxydationshemmer usw.. Um die Einbrennzeit und die Einbrenntemperaturen zu vermindern, kann man Beschleuniger und Katalysatoren einsetzen, wie Zinknaphthenat  
15 und -octoat, Zinn-octoat, Dibutylzinndilaurat, Lithiumbenzoat und -hydroxyd, Zinn- und Zinkchlorid, Titan-, Vanadin- und Zirkon-alkoholate, Metallsalze von organischen Carbonsäuren, quaternäre Ammonium- und Phosphoniumsalze, Salze der Phosphorsäure, Amine und Amidine, substituierte und nicht  
20 substituierte Harnstoffe und Polyharnstoffe, Pyrazolone, Pyrimidine, Imidazol und dessen Derivate. Weitere Zusätze sind z.B. aromatische Diketone wie Benzoin, die punktuelle Zersetzungen unterbinden und damit die Porenbildung herabdrücken. Diese werden im allgemeinen in Mengen von  
25 0,1 - 3, vorzugsweise von 0,2 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Bindemittel, eingesetzt.

Die mit den erfindungsgemäßen festen polymeren Bindemitteln hergestellten Pulverlacke können mit den üblichen  
30 Mischapparaten erzeugt werden, wie Extruder, Doppel-Z-Mischer und ähnliche, indem man zusammen mit den oben genannten polymeren Präpolymeren zusätzliche Vernetzer und eventuell die üblichen in der Lackindustrie verwendeten Zusätze, wie Pigmente, Verlaufmittel, Thixotropiermittel,  
35 Füllstoffe und Katalysatoren (siehe oben) einsetzt.

Die mit den erfindungsgemäßen festen polymeren Bindemitteln erhaltenen Pulverlacke können leicht auf die übliche Weise, wie nach dem Staubfließverfahren oder nach dem elektrostatischen Pulversprühverfahren, und darauf folgen-

5    das Einbrennen der Lackschicht bei Temperaturen über 100°C, vorzugsweise 140 - 220°C, appliziert werden, wobei man eine Lackschicht mit ausgezeichneten mechanischen Eigenschaften sowie sehr guter chemischer Beständigkeit und Wetterbeständigkeit erhält. Auch wenn eines oder

10   mehrere Produkte, welche in dem erfindungsgemäßen Bindemittel enthalten sind, nicht in fester Form vorhanden sind, ist es wichtig, daß die wärmehärtenden Pulverlacke nach der Homogenisierung, der Zermahlung und der Siebung pulverig sind und nicht während der Aufbewahrung zusammenbacken und zusammenballen. Die erfindungsgemäßen

15   Pulverlacke entsprechen vollkommen diesen Anforderungen.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung. Unter "Teile" sind jeweils "Gewichtsteile" zu verstehen. Die

20   Schlagfestigkeit wurde jeweils nach ASTM D 2794 in inch x pound gemessen. Der Auftrag erfolgt in allen Beispielen auf ein entfettetes Stahlblech nach UNICHIM, d.h. einer italienischen Norm für die Prüfung von Farben. Der Glanz wird stets nach Gardner in % mit einem Einfallswinkel von

25   60° gemessen.

#### Beispiele

- 1) 276 Teile eines carboxylgruppenhaltigen gesättigten Polyesterharzes aus zwei- und dreiwertigen Alkoholen und mehr-
- 30   basischen aromatischen und aliphatischen Carbonsäuren (ALFTALAT VAN 9949/1 der Hoechst Sara S.p.A.) mit einer SZ von etwa 80, 264 Teile Beckopox VEP 2354, d.h. ein Epoxydharz aus Epichlorhydrin und Bisphenol A, mit einem
- 35   Epoxy-Äquivalent von ungefähr 800, 60 Teile eines carboxylgruppenhaltigen Polyurethan-Präpolymeren mit Isocyanatgruppen, die mit  $\epsilon$ -Caprolactam verkappt sind, auf Basis eines aliphatischen Polyisocyanats, mit einer SZ von etwa 30, etwa 13,9 % NCO und einem Schmelzpunkt von

- etwa 85 - 90°C (Indurente 4426 der Hoechst Sara S.p.A.), 10 Teile eines silikonfreien Verlaufmittels auf Polyacrylatbasis (Additol XL 490, 100 %, der Hoechst AG), 4 Teile Benzoin, 86 Teile Permanentweiß (Bariumsulfat) und 300
- 5 Teile  $\text{TiO}_2$ -R-85, ein Rutil-Titandioxydpigment der Firma TDF-TIOFINE-BV, Holland, werden sehr gut miteinander vermischt und dann in einem Extruder bei 90 - 100°C homogenisiert. Nach dem Erkalten wird der Strang in einer Mühle zermahlen und zusätzlich gesiebt, so daß man Pulver
- 10 lacke mit einer unter 100  $\mu\text{m}$  liegenden Korngrösse erhält.

- Das so erhaltene Produkt wird mit einer elektrostatischen Pistole bei 10 - 90 KV auf ein entfettetes Stahlblech aufgetragen und bei 180°C für 30 Minuten eingebrannt. Man
- 15 erhält eine etwa 60  $\mu\text{m}$  dicke Lackschicht mit einem Glanz über 90 %, mit ausgezeichnetem Verlauf, einer Elastizität von 8 mm bei der Erichsen-Tiefung, direkter und indirekter Schlagfestigkeit 160, mit guter Lösungsmittelbeständigkeit und mit der Bleistifthärte 2-3H.

- 20 2) 466 Teile eines hydroxylgruppenhaltigen gesättigten Polyesterharzes aus zwei- und dreiwertigen Alkoholen und mehrbasischen aromatischen und aliphatischen Carbonsäuren (ALF-TALAT VAN 9939/1 der Hoechst Sara S.p.A.) mit einer OH-
- 25 Zahl von 40 - 60, 124 Teile des im Beispiel 1 genannten Polyurethans, 10 Teile PT 810, d.i. ein Trisglycidylisocyanurat der CIBA GEIGY, Basel (CH), 10 Teile des im Beispiel 1 verwendeten Verlaufmittels, 4 Teile Benzoin, 86 Teile Permanentweiß und 300 Teile  $\text{TiO}_2$ -R-85 werden auf die
- 30 gleiche Art wie in Beispiel 1 beschrieben, verarbeitet. Das so erhaltene Material zeigt nach Auftragen nach dem Wirbelsinterverfahren auf ein entfettetes Stahlblech und nach 20 Minuten Einbrennen bei 190°C hervorragende chemische und mechanische Eigenschaften.



- 3) 500 Teile eines carboxylgruppenhaltigen gesättigten Polyesterharzes aus zwei- und dreiwertigen Alkoholen und mehrbasischen aromatischen und aliphatischen Carbonsäuren (ALFTALAT 0131 der Hoechst Sara S.p.A.) mit einer SZ von  
5 etwa 35 und noch einem geringem Anteil an freien Hydroxylgruppen sowie einem FP von 75 bis 80°C, ~~80 Teile des im Beispiel 1 genannten Harzes~~, 42 Teile PT 810 (siehe Beispiel 2), 10 Teile des im Beispiel 1 genannten Verlaufmittels, 5 Teile Benzoin, 85 Teile Permanentweiss und  
10 300 Teile TiO<sub>2</sub>-R-85 werden wie in Beispiel 1 beschrieben verarbeitet. Das so erhaltene Material ergibt nach Auftragen mit einer elektrostatischen Pistole auf ein entfettetes Stahlblech und nach 30 Minuten Einbrennen bei 180°C einen Lackfilm von hervorragenden chemischen  
15 und mechanischen Eigenschaften.
- 4) 458 Teile eines Polyesterharzes mit freien Carboxyl- und Hydroxylgruppen, hergestellt durch Umsetzung von einer Hydroxycarbonsäure und mehrwertigen Alkoholen mit  
20 aromatischen und aliphatischen mehrbasischen Carbonsäuren (ALFTALAT VAN 0498 der Hoechst Sara S.p.A.) mit SZ von etwa 15, OH-Zahl von ungefähr 50 und FP 83-85°C, 21 Teile PT 810 (siehe Beispiel 2), ~~121 Teile des in Beispiel 1 verwendeten Polyurethans~~, 10 Teile des im Beispiel 1 verwendeten Verlaufmittels, 85 Teile Permanentweiss und 300  
25 Teile TiO<sub>2</sub>-R-85 werden wie in Beispiel 1 beschrieben verarbeitet. Das so erhaltene Material ergibt nach Auftragen mit einer elektrostatischen Pistole auf ein entfettetes Stahlblech und nach 30 Minuten Einbrennen bei 180°C einen  
30 glatten und glänzenden Lackfilm von 40 µm Dicke mit hervorragender Haftung auf dem Metall und mit einer Elastizität von 10 mm bei der Erichsen-Tiefung.
- 5) 270 Teile des im Beispiel 1 genannten Carboxylgruppen  
35 enthaltenden gesättigten Polyesterharzes, 270 Teile des im Beispiel 1 genannten Epoxydharzes, ~~40 Teile eines carboxylgruppenhaltigen Polyurethan-Präpolymers~~ mit Isocyanatgruppen, die mit ε-Caprolactam verkappt sind.

- auf Basis eines aliphatischen Polyisocyanats (Indurente 0546 der Hoechst Sara S.p.A.) mit SZ von etwa 10, ungefähr 15 % NCO und FP von ungefähr 75 bis 85°C, 56 Teile eines gesättigten Polyesterharzes mit freien Hydroxylgruppen, erhalten aus zwei- und dreiwertigen Alkoholen und aromatischen mehrbasischen Carbonsäuren (ALFTALAT 0592 der Hoechst Sara S.p.A.) mit SZ von etwa 3 und OH-Zahl von etwa 50, 4 Teile eines silikonfreien Verlaufmittels auf Polyacrylatbasis (Additol VXL 5919 der Vianova Kunstharz AG, Graz, Österreich), 5 Teile Benzoin und 355 Teile  $\text{TiO}_2$ -R-85 werden wie in Beispiel 1 beschrieben verarbeitet. Das so erhaltene Material ergibt nach Auftragen mit einer elektrostatischen Pistole bei 10 - 90 KV auf ein entfettetes Stahlblech und nach 20 Minuten Einbrennen bei 180°C einen Lackfilm von etwa 30  $\mu\text{m}$  mit einem Glanz von über 90 %, mit ausgezeichnetem Verlauf, einer Elastizität von 9,5 mm bei der Erichsen-Tiefung, direkter und indirekter Schlagfestigkeit über 160, mit guter Lösungsmittelbeständigkeit und mit der Bleistifthärte 2H.
- 6) 400 Teile eines Epoxydharzes aus Epichlorhydrin und Bisphenol A mit einem Epoxy-Äquivalent 875 - 975, 200 Teile des im Beispiel 1 verwendeten Polyurethans, 10 Teile des im Beispiel 5 verwendeten Verlaufmittels und 390 Teile  $\text{TiO}_2$ -R-85 werden gemäß Beispiel 1 verarbeitet. Das so erhaltene Material wird mit einer elektrostatischen Pistole auf ein entfettetes Stahlblech aufgebracht und 30 Minuten bei 200°C eingebrannt. Man erhält einen 50  $\mu\text{m}$  dicken Lackfilm mit gutem Verlauf, mit einem Glanz von 81 %, einer Elastizität von 7,2 mm bei der Erichsen-Tiefung, direkter Schlagfestigkeit von 160 und indirekter Schlagfestigkeit von 150, einer Bleistifthärte 2H und einer guten Lösungsmittelbeständigkeit.
- 7) 400 Teile des im Beispiel 6 verwendeten Epoxydharzes, 170 Teile des im Beispiel 1 verwendeten Polyurethans, 30 Teile eines aus mehrwertigen Carbonsäuren und deren Anhydriden aufgebauten Harzes (Additol VXL 1524 der Hoechst AG) mit SZ von etwa 420 und einer Anhydridzahl von 270,

15 Teile des im Beispiel 5 verwendeten Verlaufmittels und  
385 Teile  $\text{TiO}_2$ -R-85 werden wie im Beispiel 1 beschrieben,  
verarbeitet. Das so erhaltene Material wird mit einer elek-  
trostatischen Pistole auf ein entfettetes Stahlblech aufge-  
5 bracht und durch 30 minütiges Einbrennen bei  $200^\circ\text{C}$  gehär-  
tet. Der so erhaltene  $50\text{ }\mu\text{m}$  dicke Lackfilm zeigt einen gu-  
ten Verlauf, ist halbmatt, hat einen Glanz von 68 %, eine  
Elastizität von 5,5 mm bei der Erichsen-Tiefung, eine direk-  
te und indirekte Schlagfestigkeit von 120, eine Bleistift-  
10 härte 3H und eine hervorragende Lösungsmittelbeständigkeit.

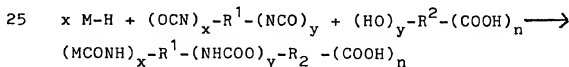
Patentansprüche:

1. Festes polymeres Bindemittel für wärmehärtende Pulver-  
lacke, erhalten durch Kombination von A) einem carboxyl-  
gruppenhaltigen Polyurethan-Präpolymeren, das aus Polyiso-  
cyanaten, Hydroxycarbonsäuren und Verkappungsmitteln auf-  
gebaut ist, 1 - 40 Gew.-% verkappte Isocyanatgruppen  
5 enthält und eine Säurezahl von 1 - 200 hat, mit B) wenig-  
stens einer homo- und/oder heterofunktionellen Verbindung,  
die entweder Hydroxylgruppen enthält oder diese durch  
Reaktion bilden kann, wobei die Verbindung B) in einer  
10 solchen Menge zugegen ist, daß sich unter Einbrennbe-  
dingungen vernetzte Produkte bilden.

2. Bindemittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,  
daß man ein Präpolymere A), das zwischen 7 und 20 % ver-  
15 kappte Isocyanatgruppen enthält, einsetzt.

3. Bindemittel gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekenn-  
zeichnet, daß man ein Präpolymere A) einsetzt, das eine  
20 Säurezahl von 5 - 80 aufweist.

4. Bindemittel gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1  
bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man ein nach dem fol-  
genden Formelschema



gebildetes Präpolymere A) verwendet, wobei  
M-H eine ein aktives Wasserstoffatom enthaltende, zur  
30 Reaktion mit einem Isocyanat befähigte Verbindung ist,  
R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gleiche oder verschiedene aliphatische,  
cycloaliphatische oder aromatische Reste sind und  
x, y und n gleiche oder verschiedene ganze Zahlen sind,  
die auf jeden Fall über dem Nullwert liegen und je-  
weils höchstens 15 und vorzugsweise 1 bis 10 sind,  
deren Summe höchstens 30, vorzugsweise höchstens 15  
beträgt.

5. Bindemittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß ein Polyurethan-Präpolymere eingesetzt wird, das in der Weise aufgebaut ist, daß die nicht verkappten Isocyanatgruppen des als Ausgangsmaterial verwendeten Polyisocyanats durch Hydroxylgruppen im wesentlichen kompensiert werden mit dem Ergebnis, daß sich wenigstens oligomere Produkte bilden, wobei der Restgehalt an nichtverkappten Isocyanatgruppen vorzugsweise nicht mehr als 0,5 Gew.-% freies NCO beträgt.
6. Bindemittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die homo- und/oder heterofunktionelle Verbindung Gruppen enthält, die ohne Bildung von flüchtigen Verbindungen mit Carboxylgruppen reagieren können.
7. Wärmehärtender Pulverlack, dadurch gekennzeichnet, daß dieser wenigstens ein Bindemittel gemäß einem oder mehrerer der Ansprüche 1 bis 6 enthält.
8. Pulverlacke nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Zusatzstoffe noch wenigstens ein aromatisches Diketone enthalten, vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 3, insbesondere 0,2 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Bindemittel.
9. Mit einem wärmehärtenden Pulverlackmittel gemäß Anspruch 7 oder 8 lackierter Metallgegenstand.
10. Verfahren zur Herstellung von Beschichtungen auf Metallsubstraten, dadurch gekennzeichnet, daß ein Pulverlack nach Anspruch 7 oder 8 auf ein Metallsubstrat aufgebracht und bei Temperaturen über 100°C, vorzugsweise bei 140 - 220°C eingebrannt wird.

Patentansprüche für Österreich:

1. Verfahren zur Herstellung eines festen polymeren Bindemittels für wärmehärtende Pulverlacke, dadurch gekennzeichnet, daß man A) ein carboxylgruppenhaltiges Polyurethan-Präpolymeres, das aus Polyisocyanaten, Hydroxycarbonsäuren und  
 5 Verkappungsmitteln aufgebaut ist, 1 - 40 Gew.-% verkappte Isocyanatgruppen enthält und eine Säurezahl von 1 - 200 hat, mit B) wenigstens einer homo- und/oder heterofunktionellen Verbindung, die entweder Hydroxylgruppen enthält oder diese durch Reaktion bilden kann, kombiniert, wobei die Verbindung  
 10 B) in einer solchen Menge zugegen ist, daß sich unter Einbrennbedingungen vernetzte Produkte bilden.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Präpolymeres A), das zwischen 7 und 20 % ver-  
 15 kappte Isocyanatgruppen enthält, einsetzt.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Präpolymeres A) einsetzt, das eine  
 20 Säurezahl von 5 - 80 aufweist.
4. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man ein nach dem folgenden Formelschema  
 25 
$$x \text{ M-H} + (\text{OCN})_x \text{-R}^1 \text{-(NCO)}_y + (\text{HO})_y \text{-R}^2 \text{-(COOH)}_n$$

$$(\text{MCONH})_x \text{-R}^1 \text{-(NHCOO)}_y \text{-R}^2 \text{-(COOH)}_n$$
 gebildetes Präpolymeres A) verwendet, wobei  
 M-H eine ein aktives Wasserstoffatom enthaltende, zur  
 30 Reaktion mit einem Isocyanat befähigte Verbindung ist,  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  gleiche oder verschiedene aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Reste sind und  
 x, y und n gleiche oder verschiedene ganze Zahlen von 1 bis 15, vorzugsweise von 1 bis 10 sind, deren Summe höchstens 30, vorzugsweise höchstens 15 beträgt.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß ein Polyurethan-Präpolymere eingesetzt wird, das in der Weise aufgebaut ist, daß die nicht verkappten Isocyanatgruppen des als Ausgangsmaterial verwendeten Polyisocyanats durch Hydroxylgruppen im wesentlichen kompensiert werden mit dem Ergebnis, daß sich wenigstens oligomere Produkte bilden, wobei der Restgehalt an nichtverkappten Isocyanatgruppen vorzugsweise nicht mehr als 0,5 Gew.-% freies NCO beträgt.

10

6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die homo- und/oder heterofunktionelle Verbindung Gruppen enthält, die ohne Bildung von flüchtigen Verbindungen mit Carboxylgruppen reagieren können.

15

7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß noch wenigstens ein aromatisches Diketon mitverwendet wird, vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 3, insbesondere 0,2 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Bindemittel.

20

8. Verwendung eines Bindemittels gemäß einem oder mehrerer der Ansprüche 1 bis 7 zur Herstellung von wärmehärtenden Pulverlacken.

25

9. Verfahren zur Herstellung von Beschichtungen auf Metallsubstraten, dadurch gekennzeichnet, daß ein Pulverlack, der ein Bindemittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 enthält, auf ein Metallsubstrat aufgebracht und bei Temperaturen über 100°C, vorzugsweise bei 140 - 220°C eingebrannt wird.

30



Europäisches  
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0056167  
EP 81 11 0861

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE   |   |                           | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)   |
|--|---|---------------------------|---|
| Kategorie  | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile   | betrifft Anspruch         |   |
| OX   | <u>DE - A - 2 708 611</u> (HOECHST)<br>* Seiten 1,2; Patentansprüche 1-3;<br>Seite 5; Absätze 2,4; Seite 7,<br>Beispiel 1; Seite 8, Absatz 2;<br>Seite 12, Beispiel 2<br>-- | 1-7                       | C 08 G 18/80<br>C 09 D 3/72<br>B 05 D 7/14<br>C 08 G 18/58  |
| A  | <u>EP - A - 0 017 215</u> (VIANOVA KUNST-<br>HARZ)<br>* Seiten 1,2; Patentansprüche 1-5<br>Seite 4, Zeile 33 - Seite 5,<br>Zeile 12; Seite 6, Zeilen 7-23<br>----           | 1-6                       | RECHERCHIERTE<br>SACHGEBIETE (Int. Cl.)<br><br>C 08 G<br>C 09 D   |
|  |   |                           | KATEGORIE DER GENÄNNTEN DOKUMENTE<br><br>X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet<br>Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie<br>A: technologischer Hintergrund<br>O: nichtschriftliche Offenbarung<br>P: Zwischenliteratur<br>T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze<br>E: älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist<br>D: in der Anmeldung angeführtes Dokument<br>L: aus andern Gründen angeführtes Dokument<br>&: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt. |   |                           |   |
| Recherchenort<br>Haag  | Abschlußdatum der Recherche<br>19-04-1981   | Prüfer<br>VAN PUTYMERGECK |   |